

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128908

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/38

C08F 4/32

C08F212/08

(21)Application number : 10-303054

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 23.10.1998

(72)Inventor : KA SHUKO

DOI NAOKI

(54) STYRENE-BASED POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a styrene-based polymer where a branching parameter can be controlled in a wide range and the parameter and a molecular weight are independently controllable by the radical polymerization of a styrene-based monomer in the presence of both a multifunctional vinyl compound and a multifunctional chain transfer agent.

SOLUTION: This styrene-based polymer is obtained by polymerizing a styrene-based monomer (e.g. styrene, α -methylstyrene or the like) in the presence of (A) (preferably 1-700 ppm) a multifunctional vinyl compound (e.g. divinylbenzene or the like) and (B) (preferably 10-2,000 ppm) a multifunctional chain transfer agent (e.g. ethylene glycol bithioglycolate or the like) (respectively based on the weight of a styrene-based monomer) and, if needed, (C) an initiator such as a peroxide (e.g. cyclohexanone peroxide or the like), an azo compound [e.g. 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile) or the like].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128908

(P2000-128908A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F	2/38	C 0 8 F	4 J 0 1 1
	4/32		4 J 0 1 5
	212/08	212/08	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-303054	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成10年10月23日 (1998. 10. 23)	(72) 発明者	何 守鋼 兵庫県姫路市余部区上余部500-4-24
		(72) 発明者	土井 直樹 広島県大竹市玖波4-4-1-311
		(74) 代理人	100090686 弁理士 鯨田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン系重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 分岐度を広い範囲で制御するとともに、分岐度と分子量とを独立して制御し、高い衝撃性、流動性を有するスチレン系重合体を製造する。

【解決手段】 多官能ビニル化合物と多官能連鎖移動剤とを併用し、必要に応じて重合開始剤を使用することによりラジカル重合法で、スチレン系単量体を重合しスチレン系重合体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多官能ビニル化合物および多官能連鎖移動剤を用いスチレン系単量体を重合するスチレン系重合体の製造方法。

【請求項2】 多官能ビニル化合物の添加量がスチレン系単量体に対して重量基準で1～700ppmである請求項1記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項3】 多官能連鎖移動剤の添加量がスチレン系単量体に対して重量基準で10～2000ppmである請求項1記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項4】 さらに、重合開始剤を用いる請求項1記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項5】 重合開始剤が過酸化物である請求項4記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項6】 重合開始剤の添加量がスチレン系単量体に対して重量基準で2000ppm以下である請求項4記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項7】 重量平均分子量(M_w)が15万～100万であり、分子量分布(重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n))が10以下である請求項1記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項8】 分岐パラメーター $g(=[\eta]_{\text{branch}} / [\eta]_{\text{linear}})$ (式中、 $[\eta]_{\text{branch}}$ はクロロホルム中、40℃における分岐ポリマーの固有粘度、及び $[\eta]_{\text{linear}}$ は前記分岐ポリマーと重量平均分子量が同一である直鎖ポリマーのクロロホルム中、40℃における固有粘度を示す。)が0.5以上0.99未満である請求項1記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項9】 130℃、伸長速度0.0025～0.0035sec⁻¹の範囲での伸長粘度測定において、非線型パラメーター $\lambda_n(=\lambda/\lambda_1)$ (式中、 λ は任意伸長時間における伸長粘度、 λ_1 は λ と同一伸長時間の線型領域における伸長粘度)の対数(ln λ_n)と伸長ひずみ量 ϵ で示される直線プロットの傾き α が0.15以上である請求項1記載のスチレン系重合体の製造方法。

【請求項10】 請求項1記載の方法で製造したスチレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分岐度を広い範囲で制御できる分岐構造を有するスチレン系重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは衝撃強度と流動性の物性バランスに優れたスチレン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、スチレン系重合体の流動性や衝撃強度などの向上を図るために、分岐構造を重合体に導入することが行われている。分岐構造を有するスチレン系重合体の製造方法として、最も純粋な方法として

は、アルキルリチウム化合物を用いてアニオン重合する方法である。この方法では、生成した重合体の活性末端を多官能化合物と反応させることにより、アニオン重合カップリング法で効率的に分岐スチレン系重合体を得ることができる。しかし、この方法では、重合条件が厳しく要求される。

【0003】ラジカル重合が一般的なスチレン系重合体の工業的製造方法であり、この方法で分岐構造を有するスチレン系重合体を得るには、1)多官能開始剤を用いる方法、2)多官能ビニル化合物をスチレン系単量体と共重合させる方法、3)多官能連鎖移動剤を用いる方法などがある。

【0004】特公昭41-19511号公報には、多官能開始剤として、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンなどの4官能パーオキシケタール類を用いてスチレン系重合体を得る方法が開示されている。しかし、この方法では、分岐度は非常に狭い範囲しか制御できないし、星型分岐構造重合体しか生成せず、しかも各枝の長さが同時に生成した直鎖状重合体の連鎖長に等しい重合体しか製造できない。

【0005】特開平2-170806号公報には、多官能ビニル化合物とスチレン系単量体を熱や開始剤で共重合させ、広い分子量分布を有するスチレン系重合体を得ること、この重合体は、高い衝撃強度を示すことが開示されている。しかし、この方法では重合転化率を高めると、多官能ビニル化合物による架橋反応が急速に起こるので、特に多官能ビニル化合物の多い場合には、ゲル化の危険がある。そのため、分子量と分岐度を独立に制御することが困難であった。この方法では分岐の状態はいわゆるランダム分岐であり、各枝の長さは同時に生成する直鎖状重合体の連鎖長の半分になる。

【0006】多官能連鎖移動剤を用いて分岐構造を有するスチレン系重合体を得る方法に関しては、Macromol. chem. 178, 1403～1426(1977)及びMacromol. chm. 178, 1427～1437(1977)に記載がある。また、特開昭64-81805号公報、特開昭64-81806号公報及び特開平1-158007号公報には、多官能メルカプタン化合物を用いてスチレン系重合体を分岐構造にする方法が開示されている。さらに、特開平7-278217号公報では、多官能開始剤と多官能メルカプタン化合物を併用してスチレン系重合体を分岐構造にする方法も開示されている。しかし、いずれにしても、分岐度の制御は困難である。この方法で合成した分岐構造は、星型分岐構造であり、各枝の長さも同時に生成した直鎖状重合体の連鎖長に等しいものと思われる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、分岐度を広い範囲で制御でき、分岐度と分子量とが独立に制御できるスチレン系重合体およびその製造方法

を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、衝撃強度と流動性を高いレベルで両立でき、均一発泡性、シートおよび容器成形性などの成形加工性の高いスチレン系重合体およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、多官能ビニル化合物と多官能連鎖移動剤とを併用してスチレン系単量体をラジカル重合することにより、分岐パラメーターを広い範囲で制御でき、分岐パラメーターと分子量とを独立に制御できるスチレン系重合体の製造方法を見出し本発明を完成した。

【0010】即ち、本発明は、スチレン系重合体の製造方法であって、多官能ビニル化合物と多官能連鎖移動剤を併用してスチレン系単量体を重合する方法である。前記重合において必要に応じて開始剤を使用してもよい。開始剤は過酸化物であってもよい。多官能ビニル化合物は1~700ppm程度使用してもよい、また、多官能連鎖移動剤は10~2000ppm程度使用してもよい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては多官能ビニル化合物と多官能連鎖移動剤とを使用し、必要に応じて有機過酸化物を使用することにより、分岐度が広い範囲で制御でき、しかも分子量が独立に制御できる分岐構造を有するスチレン系重合体の製造が可能となる。ここで生成したスチレン系重合体には、ランダム分岐構造、星型分岐構造及び前記分岐構造が同一ポリマー分子中に共存した構造が混在していると思われる。さらに、分岐重合体の枝の長さが広い分布を持っているので、スチレン系重合体は、成形加工時において、均一発泡性、低偏肉性、深絞り性などの特徴を発揮する。

【0012】〔多官能ビニル化合物〕多官能ビニル化合物としては、ビニル基（アリル基、（メタ）アクリル基を含む）を2個以上有し、かつスチレン系単量体と共重合可能な化合物であれば、特に制限されない。多官能ビニル化合物の具体例としては、ジビニルベンゼン、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコール（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどのアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリ

コールジ（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの2官能ビニル化合物、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどの3官能ビニル化合物、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどの4官能ビニル化合物などを挙げるができる。これらの多官能ビニル化合物は単独または2種以上併用して用いられる。

【0013】これら多官能ビニル化合物の使用量は、スチレン系単量体に対して重量基準で1~700ppm、好ましくは50~550ppm、より好ましくは100~400ppm程度である。

【0014】〔多官能連鎖移動剤〕多官能連鎖移動剤としては、チオール基を同一分子中に複数（例えば、2~4個）有する多官能メルカプタン化合物、例えば、下記式（1）で示される化合物などが挙げられる。

【0015】 $R-[A]_n-SH$ (1)

（式中、Rは炭素数1~17の脂肪族または芳香族炭化水素基またはヘテロ原子を含む有機基、Aは有機基を示す。Sはイオウ原子、mは0または1であり、nは2または3または4である。）

Rのうち、脂肪族又は芳香族炭化水素基としては、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのC₁₋₁₇ アルキル基、好ましくはC₁₋₁₀ アルキル基など）、シクロアルキル基（シクロペンチル、シクロヘキシル基などのC₄₋₁₇ シクロアルキル基、好ましくはC₄₋₈ シクロアルキル基など）、アルケニル基（ビニル基、アリル基などのC₁₋₁₇ アルケニル基、好ましくはC₁₋₁₀ アルケニル基など）、シクロアルケニル基（シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などのC₄₋₁₇ シクロアルケニル基、好ましくはC₄₋₈ シクロアルケニル基など）、アリール基（フェニル基、トリル基、ナフチル基などのC₆₋₁₇ アリール基、好ましくはC₆₋₁₄ アリール基など）、アラールキル基（ベンジル基、フェネチル基などのC₇₋₁₇ アリール基、好ましくはC₇₋₁₄ アラルキル基など）などが挙げられる。また、ヘテロ原子を含む有機基としては、例えば、環状有機基が好ましく、ヘテロ原子が環を構成している有機基が特に好ましい。このような有機基としては、例えば、ピロール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、トリアジン環などのヘテロ原子として窒素原子を含む5~8員複素環、フランなどのヘテロ原子として酸素原子を含む5~8員複素環、チアピランなどのヘテロ原子としてイオウ原子を含む5~8員複素環、又はヘテロ原子として窒素原子、酸素原子及びイオウ原子から選択された少なくとも2つの原子を有する5~8員複素環（例えば、オキサゾリジン、オキサゾロン、オキサジン、オキサジアジン、オキサジアゾール、オキサトリアゾールなどのヘテロ原子と

して窒素原子と酸素原子とを有する5～8員複素環、チアザン、チアジン、チアゾリジン、チアゾリン、チアゾール、チアジアジン、チアジアゾリン、チアジアゾールなどのヘテロ原子として窒素原子とイオウ原子とを有する5～8員複素環、オキサチアジンなどのヘテロ原子として窒素原子と酸素原子とイオウ原子とを有する5～8員複素環など）などが挙げられる。好ましいRには、C₁₋₈ アルキル基（ネオペンチル基、ネオヘキシル基など）、トリアジン類（1, 3, 5-トリアジンなど）などが含まれる。

【0016】有機基Aとしては、例えば、アルキレン基（メチレン基、エチレン基などのC₁₋₄ アルキレン基など）、オキシアルキレン基（オキシメチレン基、オキシエチレン基などのC₁₋₄ オキシアルキレン基など）、エステル基（-OCOCH₂-、-OCOCH₂CH₂-、-OCOCH₂CH₂CH₂-などのC₂₋₆ エステル基など）、シクロアルキレン基（シクロヘキシレン基などのC₄₋₈ シクロアルキレン基など）、アリーレン基などが挙げられる。好ましい有機基Aは、前記エステル基である。

【0017】前記式(1)において、mは0又は1、nは2～4の整数、好ましくは3又は4である。

【0018】式(1)で示される多官能メルカプタンの具体例としては、例えば、2官能メルカプタン類（例えば、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネートなどエチレングリコールチオカルボン酸ジエステル、ジメチロールプロパンビスチオグリコレート、ジメチロールプロパンビスチオプロピオネート、ジメチロールプロパンビスチオブタネートなどのジメチロールプロパンチオカルボン酸ジエステルなどのジオールチオカルボン酸ジエステルなど）、3官能メルカプタン化合物としては、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオブタネート、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールなどが挙げられ、4官能メルカプタン化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（4-メルカプトブタネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（6-メルカプトヘキサネート）などが挙げられる。これらの多官能メルカプタン化合物は単独または2種以上併用して用いられる。

【0019】これらの多官能連鎖移動剤の使用量はスチレン系単量体に対し重量基準で10～2000ppm、好ましくは50～1500ppm、より好ましくは10

0～1000ppm程度である。

【0020】多官能ビニル化合物と多官能連鎖移動剤との割合は1/30～30/1、好ましくは1/20～20/1、より好ましくは1/10～10/1（重量基準）で用いることができる。分岐度は上記の割合の範囲内で多官能ビニル化合物の使用量を変えることで制御できる。

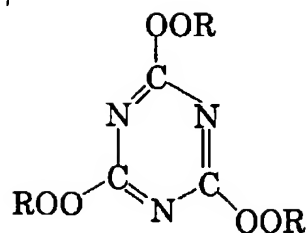
10 【0021】〔重合開始剤〕本発明のスチレン系重合体の製造には、開始剤を用いることなく重合する熱重合法または開始剤による重合法のいずれをも使用でき、重合開始剤としては種々のラジカル重合開始剤を使用することができる。

20 【0022】重合開始剤としては、スチレン系重合体の重合に一般に用いられる開始剤が使用できる。例えば、過酸化物、アゾ化合物などが使用できる。重合開始剤は単官能または多官能のいずれであってもよい。過酸化物のうち単官能または2官能過酸化物としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレートなどのパーオキシケタール類、p-メンタハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノン-2, 5-ジハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、α, α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド類、デカノイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル類であり、3官能以上の多官能過酸化物としては下記式(2)～(4)で表わされる化合物が例示できる。

【0023】

【化1】

7



(2)

【0024】(式中、Rは3級アルキル基である。)

式(2)で表わされる3官能過酸化物としては、トリス

(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、トリス(*t*-ア

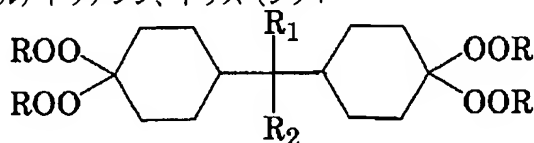
ミルパーオキシ)トリアジン、トリス(*γ*-*t*-ブチル

パーオキシシクロヘキシル)トリアジン、トリス(ジク*

*ミルパーオキシシクロヘキシル)トリアジンなどが例示
できる。

【0025】

【化2】



(3)

【0026】(式中、Rは3級アルキル基または3級アルキル基、R₁、R₂は炭素数1~2のアルキル基である。)

式(3)で表される4官能過酸化物としては、2, 2-

ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)

プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ヘキシルパーオキシシクロヘキシル)

プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-オクチルパーオキシシクロヘキシル) ※

※ル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス

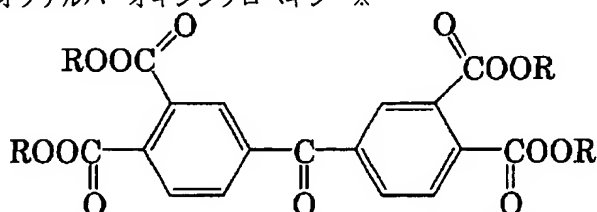
(4, 4-ジ-*γ*-ミルパーオキシシクロヘキシル)プロパ

ン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシ

クロヘキシル)ブタンなどが例示できる。

【0027】

【化3】



(4)

【0028】(式中、Rは3級アルキル基または3級アルキル基である。)

式(4)で表される4官能過酸化物としては、3,

3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカーボ

ニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ

(*t*-アミルパーオキシカーボニル)ベンゾフェノン、

3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ヘキシルパーオキシ

カーボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テ

トラ(*t*-*γ*-ミルパーオキシカーボニル)ベンゾフェ

ンなどが例示できる。

【0029】アゾ化合物としては、2, 2-アゾビス

(2-メチルプロピオニトリル)、1, 1'-アゾビス

(シクロヘキサノ-1-カーボニトリル)などが例示

できる。これらの重合開始剤は単独または2種以上併用

して用いられる。

【0030】重合開始剤を使用する場合は、多官能過

酸化物を用いることが好ましく、より好ましくは式(2)

~(4)で表される多官能過酸化物類である。

【0031】前記重合開始剤は、スチレン系単量体の任

意の重合工程で重合系(重合原料溶液または重合途中の溶液)に添加される。一般には重合原料溶液に加えられ

るが、重合途中の溶液に必要に応じて複数回に分割して

添加してもよい。

【0032】前記重合開始剤はスチレン系単量体に対して重量基準で2000ppm以下、好ましくは50~1

500ppm、より好ましくは100~1000ppm

程度である。

【0033】スチレン系単量体としては、スチレン、アルキル置換スチレン(*o*-メチルスチレン、*m*-メチル

スチレン、*p*-メチルスチレンなどのビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレンなどのビニルキシレン、エチ

ルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレンなど)、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレンなどの α -アルキル置換スチレン、ブロムスチレン、クロロスチ

40

50

レンなどのハロゲン置換スチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、p- (N, N-ジエチルアミノエチル) スチレン、p- (N, N-ジエチルアミノメチル) スチレンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンが好ましい。これらのスチレン系単量体は、単独で又は2種以上を混合して用いられる。

【0034】共重合可能なビニル単量体としては、(メタ) アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、アミル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ドデシル(メタ) アクリレート、オクタデシル(メタ) アクリレートなどのC₁₋₂₀ アルキル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、フェニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレートなどの(メタ) アクリル酸エステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミドなどのN-アルキルマレイミド、N-(p-メチルフェニル) マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのN-アリアルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-シクロアルキルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物(マレイミド系単量体)などが例示できる。

【0035】また、本発明のスチレン系重合体の調整に際し、所望量のゴム状重合体の存在下に、前記スチレン系単量体を重合し、スチレン系重合体マトリックス中にゴム状重合体が分散相として存在する重合体であってもよい。上記ゴム状重合体の含量は、例えば、2~40重量%好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは4~20重量%である。

【0036】ゴム状重合体とは、そのガラス転移点が-30℃以下のものを言う。具体例としてはポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)などのジエン系重合体、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、アクリルゴム、シリコンゴムなどを挙げることができる。また、ポリブタジエンゴムとしては、ハイスゴム、ローシスゴムともに好適に用いることができる。さらに上記のポリブタジエンゴム、SBR、NBRはその不飽和2重結合の一部または全量を水素添加したものも用いることができる。

【0037】本発明のスチレン系重合体は、前記スチレン系単量体を主成分とする単量体を、前記多官能ビニル化合物と前記多官能連鎖移動剤と必要に応じて重合開始剤の存在下、塊状、塊状・懸濁または溶液重合により行

優れて好ましい。この際反応液にエチルベンゼン、トルエンなどの溶剤を所望量添加してもよい。重合は回分式、連続式いずれでも可能であるが連続式が経済性と品質の安定性に優れ好ましい。反応機の形式は特に制限は無く、プラグフロー式反応機、完全混合式反応機のいずれも適用できる。重合温度は定法の60~180℃の範囲で実施される。重合終了後は定法により高温、高真空下の脱揮発分装置で未反応の単量体、不活性溶剤を除去する。

【0038】本発明により得られたスチレン系重合体の重量平均分子量M_wは、15~100万好ましくは18~75万、さらに好ましくは20~50万程度である。このような重合体は、流動性、成形加工性及び耐衝撃性のバランス上から好ましい。また分子量分布(重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nの比)は10以下、好ましくは1.5~7、さらに好ましくは1.8~6程度である。

【0039】本発明では分岐度の表示に分岐パラメータ g ($=[\eta]_{\text{branch}}/[\eta]_{\text{linear}}$)を用いた。分岐パラメータは別名収縮因子とも呼ばれ(共立出版、新高分子実験学1、高分子実験の基礎、分子特性解析、295(1994))以下の方法で求められる。即ち、一定温度においての良溶剤または θ 溶剤に溶けこんだポリマーの希薄溶液中に、ポリマー分子の構造によってその広がり異なることが知られている(B. H. Zimm and W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301(1949))。例えば、同一分子量の直鎖状ポリマーと分岐ポリマーを比較すると、分岐構造を有するポリマー分子の広がり直鎖状ポリマー分子よりも小さくなっている。その結果、分岐ポリマーの固有粘度や分子のサイズを表す平均二乗回転半径が直鎖状ポリマーより小さく観測される。このことより、本発明のスチレン系重合体の固有粘度を同様な条件下でゲルパーミューションクロマトグラフ(GPC)法で測定し、熱重合で合成した直鎖状ポリマーの固有粘度との比を分岐パラメータ g ($=[\eta]_{\text{branch}}/[\eta]_{\text{linear}}$)として使用した。但し直鎖状ポリマーの固有粘度はSchulzの粘度式 $[\eta] = 4.9 \times 10^{-3} M_w^{0.794}$ (M_wは重量平均分子量を示す)を基に、分子量分布がSchulz-Zimmの指数関数に従うとして算出した。

【0040】本発明で得られた分岐スチレン系重合体の分岐パラメータ g ($=[\eta]_{\text{branch}}/[\eta]_{\text{linear}}$)は0.5以上0.99未満が好ましく、より好ましくは0.7~0.98程度である。

【0041】本発明のスチレン系重合体は、樹脂の流動性や成形加工性の指標になる、伸長速度0.0025~0.003 sec⁻¹、130℃における伸長粘度測定において、非線型パラメータ λ_e の対数(ln λ_e)と伸長ひずみ量 ϵ で示される直線プロットの傾き α が0.

15以上の値を示す重合体であり、流動性及び成形加工性が良好である。

【0042】伸長粘度測定において、伸長粘度が線型領域からはずれ急激に上昇する現象はひずみ硬化性という。ひずみ硬化性の度合いを表すパラメーターとして非線型パラメーター λ_n の対数($\ln \lambda_n$)はHenckyの伸長ひずみ量 $\varepsilon [= \ln(l/l_0)]$ に対して直線的に増加することが知られている(ここで、 l_0 、 l はそれぞれ伸長時間0及び t での試料の長さである)〔参考文献：小山清人、石塚修；繊維学会誌、37、T-258(1981)〕。この直線の傾き α は、樹脂の流動性及び成形加工性を示す指標となっている。本発明ではサンプルの伸長粘度(λ)を測定し、得られた伸長粘度と同一伸長時間にある線型領域の伸長粘度(λ_1)との比を非線型パラメーター($\lambda_n = \lambda/\lambda_1$)に用いて直線の傾き α を求めた。

【0043】

【発明の効果】本発明では、多官能ビニル化合物と多官能連鎖移動剤と必要に応じて多官能開始剤を用いてスチレン系単量体を重合するのでスチレン系重合体の分岐度と分子量が独立に制御できる。さらに、耐衝撃強度、剛性、耐熱性を維持した上で、均一発泡性、延伸のしやすさ、深絞り性、低偏肉性などの成形加工性に優れたスチレン系樹脂を得ることができる。

【0044】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。重合体の物性は下記に示す方法で測定した。

【0045】(1) 重量平均分子量

40℃でクロロホルムを溶出液としてゲルパーミュシヨクロマトグラフ(GPC)法で重量平均分子量を求めた。

【0046】(2) 分岐パラメーター g ($=[\eta]$

$_{branch}/[\eta]_{linear}$)

次式より求めた

$$g = [\eta]_{branch} / [\eta]_{linear}$$

$[\eta]_{branch}$ はクロロホルム中40℃における分岐ポリマーの固有粘度であり、 $[\eta]_{linear}$ は重量平均分子量が同一の直鎖ポリマーのクロロホルム中40℃における固有粘度である。試料の各々の固有粘度を求め、上記式より求めた。

【0047】(3) 直線プロットの傾き α

温度130℃、伸長速度0.0025~0.0035 s $^{-1}$ の範囲で伸長粘度を測定し次式により求めた。

【0048】

$$\alpha = (\ln \lambda_{n2} - \ln \lambda_{n1}) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

$$\lambda_n = \lambda / \lambda_1$$

$$\varepsilon = \ln(l/l_0)$$

式中、 λ_n は非線型パラメーター、 λ は非線型領域にお

ける伸長粘度、 λ_1 は λ と同一伸長時間の線型領域における伸長粘度、 ε はHenckyの伸長ひずみ量、 l_0 及び l はそれぞれ伸長時間0及び t における試料の長さを示す。

【0049】(4) 伸長粘度の測定

測定温度：130℃

ひずみ速度：0.0005~0.1 s $^{-1}$

測定機器：MRLTEN RHOMETER (東洋精機社製)

測定方法：平板状の測定サンプルの両側をピンチローラあるいはキャタピラにより支持した後、一定ひずみ速度で回転させて測定サンプルに伸長変形を加え、変形中のサンプル断面積およびピンチローラあるいはキャタピラにかかるトルクを検出することにより伸長粘度を求めた。

【0050】(5) 衝撃強度

JIS K 7210に準じてアイゾット万能衝撃試験機(安田精機社製)により測定した。

【0051】(6) メルトフローレート

JIS K 7210に準じてMELT INDEXER (宝工業社製)により、200℃、5 kgで測定した。

【0052】(7) 総合判断

成形性の評価：シートの外観、平均厚み差(成形したシートを約2 cm間隔で厚みを測定し、各測定点の厚みと平均厚みの差の二乗和を測定総数で割った値)耐衝撃強度などの総合評価に基づき成形性を評価した。下記の基準で判定した。

◎ 成形加工性が特に優れている。

○ 成形加工性が優れている。

× 成形加工性が悪い。

【0053】実施例1

20リットルの反応容器に表1に示した割合で調整した多官能ビニル化合物(ジビニルベンゼン)と多官能連鎖移動剤(ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート)のスチレン単量体溶液を仕込み、窒素置換した後、110℃まで昇温した。110℃で2時間重合し、次いで125℃で2時間重合し、さらに140℃で2時間重合し、重合液中のスチレン単量体の残量を20重量%以下にした。その後反応溶液中の未反応モノマーと溶剤などを230℃、高真空下で脱揮してスチレン樹脂を得た。スチレンの転化率は82.7%であった。測定した物性値を表1に示す。

【0054】実施例2

単官能過酸化物(ベンゾイルパーオキシド)と多官能ビニル化合物(ジビニルベンゼン)と多官能連鎖移動剤(ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート)を表1に示した割合で使用した以外は実施例1と同様にして、スチレン樹脂を得た。測定した物性値を表1に示す。

【0055】実施例3

多官能過酸化物（1，1-ビス（ α -ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン）と多官能ビニル化合物（ジビニルベンゼン）と多官能連鎖移動剤（ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート）を表1に示した割合で使用した以外は実施例1と同様にして、スチレン樹脂を得た。測定した物性値を表1に示す。

【0056】実施例4

多官能過酸化物（トリス（ α -ブチルパーオキシ）トリアジン）と多官能ビニル化合物（ジビニルベンゼン）と多官能連鎖移動剤（ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート）を表1に示した割合で使用した以外は実施例1と同様にして、スチレン樹脂を得た。測定した物性値を表1に示す。

【0057】比較例1

多官能ビニル化合物（ジビニルベンゼン）のみを表1に示した割合で使用した以外は実施例1と同様にして、ス*

表1

	開始剤 (ppm)	多官能 単量体(ppm)	多官能連鎖 移動剤 (ppm)	Mw $\times 10^4$	g	直線の傾き α	衝撃強度 kgf \cdot cm/ cm	MFR g/10分	総合判断
実施例1	0	200	200	30	0.94	0.27 (0.00298)	10.8	2.4	○
実施例2	500	200	200	34	0.90	0.48 (0.00295)	11.9	2.2	○
実施例3	300	200	200	37	0.87	0.62 (0.00312)	12.5	1.8	⊙
実施例4	250	200	200	31	0.92	0.33 (0.00314)	10.7	2.5	⊙
比較例1	0	200	0	59	0.99	0.13 (0.00287)	12.4	1.0	×
比較例2	0	0	200	34	1.00	0.10 (0.00297)	11.4	1.7	×
比較例3	0	0	200	31	1.00	0.09 (0.00293)	10.5	1.9	×
比較例4	300	0	0	39	1.00	0.10 (0.00303)	11.9	1.4	×
比較例5	350	0	0	43	1.00	0.12 (0.00288)	12.1	1.2	×
比較例6	250	0	0	58	1.00	0.14 (0.00276)	12.6	0.9	×

但し、直線の傾きの欄の括弧内はひずみ速度 (sec⁻¹) である

*チレン樹脂を得た。測定した物性値を表1に示す。

【0058】比較例2～3

多官能連鎖移動剤（ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート（比較例2）、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート（比較例3））のみを表1に示した割合で使用した以外は実施例1と同様にして、スチレン樹脂を得た。測定した物性値を表1に示す。

【0059】比較例4～6

過酸化物（ベンゾイルパーオキサイド（比較例4）、1，1-ビス（ α -ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン（比較例5）、トリス（ α -ブチルパーオキシ）トリアジン（比較例6））のみを表1に示した割合で使用した以外は実施例1と同様にして、スチレン樹脂を得た。測定した物性値を表1に示す。

【0060】

【表1】

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 NB04 NB05 NB06
4J015 BA03 BA04 BA05 BA07 BA08
BA10
4J100 AB02P AB03P AB07P AB08P
AB09P AB13P AB16Q AL62Q
AL63Q AL66Q AL75Q BA02Q
BA31P CA01 DA01 DA04
DA09 DA19 FA03 FA04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.